

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE B01 C07  
SUBCLASE J C

P.- 42.760

Case 1265

371306

21 OCT. 1969

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,  
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION CATALITICA"  
(Clase Internacional B01j C07c)

18.10.69

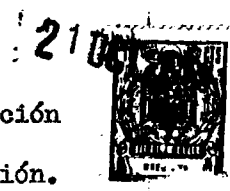
21 OCT.



La presente invención se refiere, en general, a una nueva composición de catalizador, su método de fabricación, y su uso. Específicamente, la composición de catalizador comprende un aluminosilicato cristalino que contiene alú-  
5 mina fijada en combinación con el mismo. La composición es particularmente efectiva como catalizador para la transalcoholación o desproporciónación de tolueno a fin de formar benceno y productos de polimetilbenceno.

Los aluminosilicatos cristalinos, o zeolitas, son  
10 bien conocidos en la técnica y han encontrado una extensa aplicación como catalizadores de conversión de hidrocarburos o como componentes de los mismos. Se han descrito como un retículo tri-dimensional de unidades estructurales fundamentales constituidas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  inter-  
15 conectados por repartición mutua de átomos de oxígeno que ocupan vértices. Para conseguir un equilibrio químico, cada uno de los tetraedros  $\text{AlO}_4$  lleva asociado consigo un catión, usualmente sodio u otro catión intercambiable. En la mayoría de los casos, el catión se intercambia posteriormente con  
20 un ión hidrógeno para producir la forma hidrógeno más activa del aluminosilicato. Los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  se disponen en una configuración geométrica definida que se puede representar en términos de cadenas, capas o poliedros, todos ellos formados por la unión de los tetraedros.  
25 En cualquier caso, los aluminosilicatos cristalinos tienen dimensiones intracristalinas bien definidas que incluyen canales intracristalinos o aberturas de poro cuyo corte transversal más estrecho tiene un diámetro prácticamente uniforme. Los diversos aluminosilicatos se pueden clasifi-  
30 car por la configuración geométrica de su esqueleto, con

371306




su tamaño de poro correspondiente, y por la proporción molar sílice/alúmina que corresponde a su composición.

Los aluminosilicatos cristalinos aquí considerados son de la variedad semejante a tubos y se caracterizan por aberturas de poro comprendidas aproximadamente entre 3 y 8 Angstroms y por una proporción molar sílice/alúmina comprendida aproximadamente entre 6 y 12. La mordenita es un ejemplo típico de los aluminosilicatos de la presente invención. Si bien la mordenita es un aluminosilicato que existe en estado natural, existe en el mercado una mordenita sintética con el nombre comercial de "Zeolon". Se han propuesto la mordenita, mordenita extraída con álcalis, mordenita sustentada o dispersada en un material soporte, y otras variaciones y combinaciones de mordenita, usualmente como catalizadores para reacciones específicas de conversión de hidrocarburos. Se ha descubierto ahora que se puede conseguir una extraordinaria actividad y estabilidad del catalizador con respecto a la transalcoholación o desproporciónación de hidrocarburos alcoholaromáticos mediante el uso del nuevo catalizador de la presente invención, en comparación con la actividad y estabilidad que se admitían hasta ahora cuando dichas reacciones se catalizaban mediante los catalizadores de tipo mordenita de la técnica anterior.

La transalcoholación o desproporciónación de hidrocarburos alcohol-aromáticos tiene una importancia particular en conexión con el reformado catalítico. En los años recientes, debido en gran parte al éxito del reformado catalítico y de métodos mejorados de separación y recuperación de los hidrocarburos aromáticos producidos en el mismo, la

18.10.69

- 3 - 371306

2100 

industria del petróleo se ha convertido en una fuente principal de benceno, tolueno, y otros hidrocarburos aromáticos y alcohol-aromáticos. La oferta y la demanda de hidrocarburos aromáticos específicos varían de vez en cuando. Por ejemplo, no es extraño encontrar la oferta de tolueno en exceso frente a la demanda mientras que existe déficit de benceno. Para remediar esta situación, es deseable tratar el tolueno en condiciones de transalcoholación o desproporción para alcoholar una molécula de tolueno con el grupo metilo de otra molécula. El producto resultante contiene benceno y xileno u otros bencenos polimetilados.

Es un objeto de esta invención presentar un material compuesto nuevo y útil. Es un objeto más presentar un nuevo método de preparación de dicho material compuesto. Es todavía otro objeto más presentar un procedimiento mejorado para la transalcoholación de hidrocarburos alcoholaromáticos utilizando la nueva composición de la presente invención como catalizador para el mismo.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino que tiene una relación molar de  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$  comprendida aproximadamente entre 6 y 12, y aberturas de poro comprendidas aproximadamente entre 3 y 8 Angstroms, y que contiene alúmina fijada en combinación con el mismo, de tal manera que dicho aluminosilicato comprende desde aproximadamente 60 a aproximadamente 90% en peso de dicha composición.

En una modalidad preferida, el aluminosilicato comprende mordenita. Se prefiere también que la mordenita

371306

comprenda desde aproximadamente 65 a aproximadamente 72%  
peso de la composición.



5 Como se verá claramente con referencia al método de  
preparación que se presenta más adelante, la composición  
de la presente invención comprende un aluminosilicato que  
contiene alúmina fijada en combinación física y/o química  
con el mismo, en contraste con la práctica convencional de  
suspender el aluminosilicato en un óxido metálico refrac-  
tario. Así pues, la presente invención no considera la  
10 presencia de cualquier cantidad sustancial de alúmina ex-  
traña en la composición reivindicada. De acuerdo con ello,  
la presente invención proporciona también un método para  
preparar la composición del catalizador objeto de la mis-  
ma, que comprende calentar un aluminosilicato cristalino  
15 que tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comprendida  
aproximadamente entre 6 y 12 y aberturas de poro compren-  
didas aproximadamente entre 3 y 8 Angstroms, antes de  
secar dicho aluminosilicato por encima de unos 200°C, en  
mezcla con un sol de alúmina; separar la mezcla calentada  
20 resultante para producir una fase de sol sobrenadante y  
una fase de producto aluminosilicato-sol de alúmina, ge-  
lificar dicha fase de producto, lavar el gel resultante,  
y recuperar la composición de catalizador resultante.

25 El aluminosilicato cristalino se calienta adecuada-  
mente en mezcla con el sol de alúmina a una temperatura  
comprendida aproximadamente entre 50°C y 150°C en condi-  
ciones que eviten toda pérdida importante de agua. Así,  
el aluminosilicato y el sol de alúmina se pueden calentar  
juntos en un recipiente cerrado. Preferiblemente, el alu-  
30 minosilicato y el sol de alúmina se calientan juntos a

18.10.69

371306

una temperatura comprendida aproximadamente entre 90<sup>20</sup> 100<sup>20</sup> en condiciones de reflujo total durante un período de tiempo comprendido aproximadamente entre 1 y 24 horas ó más.



- 5 El sol de alúmina es preferiblemente un sol de cloruro de aluminio tal como se prepara poniendo en digestión aluminio metálico en un reactivo ácido como el ácido clorhídrico y/o cloruro de aluminio acuoso aproximadamente a la temperatura del punto de ebullición de la mezcla.
- 10 Usualmente es suficiente una temperatura comprendida aproximadamente entre 80<sup>20</sup> y 104<sup>20</sup>. No obstante, pueden emplearse otros soles de alúmina derivados de otras sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, y aluminato sódico.
- 15 El sol de alúmina sobrenadante o extraño se decanta, se filtra, o se separa de cualquier otro modo del producto aluminosilicato-sol de alúmina. El producto aluminosilicato-sol de alúmina se gelifica a continuación. Típicamente, el producto aluminosilicato-sol de alúmina se gelifica
- 20 poniéndolo en contacto con una solución acuosa de amoníaco. El gel de aluminosilicato-alúmina resultante se lava usualmente con agua y se seca a una temperatura comprendida aproximadamente entre 95<sup>20</sup> y 300<sup>20</sup> durante un período comprendido aproximadamente entre 2 y 24 horas ó más. Cuando
- 25 la composición ha de emplearse como catalizador, se calcina preferiblemente a una temperatura comprendida aproximadamente entre 475 y 750<sup>20</sup>, en una atmósfera de aire, durante un período de tiempo comprendido aproximadamente entre 0,5 y 10 horas. La actividad de la composición
- 30 como catalizador se ve favorecida por una temperatura de

calcinación comprendida en el campo inferior, es decir, preferiblemente entre 475° y 550°C aproximadamente.



5 Se ha encontrado que cuando, como se ha dicho, el aluminosilicato se mezcla con el sol de alúmina antes de secarlo a una temperatura superior a 200°C aproximadamente, y preferiblemente antes de secarlo a una temperatura superior a 100°C aproximadamente, a fin de retener más de un 15% aproximadamente de materia volátil, el aluminosilicato presenta una peculiar afinidad para la alúmina  
10 que no se observa en otros casos. Esta afinidad peculiar se hace evidente por una mayor capacidad del aluminosilicato para que se pueda fijar alúmina en combinación física y/o química con el mismo. La afinidad peculiar se hace evidente también por el efecto catalítico de la composición con respecto a la reacción de transalcoholación antes  
15 mencionada. Cuando el catalizador de la presente invención se emplea en reacciones de transalcoholación, se consigue un aumento de más de dos veces en la actividad y estabilidad.

20 Preferiblemente, los aluminosilicatos de la presente invención se utilizan en la forma hidrógeno. Aunque los aluminosilicatos se producen o se encuentran normalmente en la forma sodio, se obtiene fácilmente la forma hidrógeno por intercambio de ión tal como se practica en gran  
25 escala en la técnica. Así, la forma sodio del aluminosilicato puede tratarse en contacto con una solución acuosa diluída de ácido clorhídrico para verificar una sustitución directa de prácticamente la totalidad de los cationes sodio con cationes hidrógeno. Alternativamente, el  
30 aluminosilicato puede tratarse en contacto con una solu-

18.10.69

371306

2700



ción acuosa que comprende un precursor de catión hidrógeno tal como el amoníaco. Los cationes amonio reemplazan prácticamente la totalidad de los cationes sodio. Los cationes amonio se pueden convertir luego en cationes hidrógeno por calentamiento. En la preparación de la composición de la presente invención, se prefiere convertir el aluminosilicato cristalino en la forma hidrógeno o en la forma amonio antes de su mezcla con el sol de alúmina. Sin embargo, el cambio de ión deseado puede conseguirse intercambiando los iones en el producto gel de aluminosilicato-alúmina.

La presente invención proporciona ulteriormente un procedimiento para la transalcoholación de un material de carga de hidrocarburo alcohol-aromático, que comprende poner en contacto dicho material de carga con el catalizador de la invención a una temperatura comprendida en un intervalo aproximado de 200°C a 480°C y a una presión comprendida dentro de un intervalo que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 100 atmósferas manométricas, y recuperar el producto transalcoholado resultante.

El material de carga de hidrocarburo alcohol-aromático tratado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención contiene preferiblemente de 7 a 15 átomos de carbono, y puede ser un hidrocarburo alcohol-aromático prácticamente puro, una mezcla de tales hidrocarburos alcohol-aromáticos, o una fracción hidrocarburada rica en dichos hidrocarburos alcohol-aromáticos. Los hidrocarburos alcohol-aromáticos adecuados incluyen alcohol-bencenos y alcohol-naftalenos, preferiblemente con un grupo alcohol de menos de 4 átomos de carbono aproximadamente. El procedimiento es particularmente aplicable a la transalcoholación

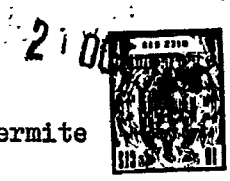
ción de tolueno para formar benceno, xilenos u otros polimetilbencenos.



La reacción de transalcoholación se puede efectuar por cualquier procedimiento convencional o cualquier procedimiento conveniente, y puede comprender un tipo de operación por cargas o continuo. Un tipo preferido de operación es el tipo continuo. Por ejemplo, el catalizador arriba descrito se dispone en un lecho fijo en una zona de reacción de un reactor tubular vertical, y el material de alimentación alcohol-aromático se carga en corriente ascendente o descendente. La zona de reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 480°C, preferiblemente a una temperatura comprendida aproximadamente entre 200°C y 460°C. Si bien la presión no parece ser una variable importante con respecto a la reacción de transalcoholación de esta invención, el procedimiento se lleva a cabo generalmente en presencia de una presión de hidrógeno aplicada, para proporcionar desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. No obstante, no se registra consumo neto de hidrógeno en el procedimiento, y el hidrógeno cargado se recupera del efluente del reactor y se recircula.

La reacción de transalcoholación puede efectuarse dentro de un amplio intervalo de velocidades espaciales. En general, el procedimiento puede conducirse a una velocidad espacial comprendida aproximadamente entre 0,2 y 10. Las velocidades espaciales aquí consideradas son velocidades espaciales horarias del líquido (VEHL), esto es, volumen de carga por volumen de catalizador y por hora.

18.10.69



Si bien el procedimiento de la presente invención permite  
operar a velocidades espaciales desusadamente altas debido  
a la alta actividad del catalizador, es particularmente  
notable por su estabilidad relativamente elevada para  
un alto nivel de actividad.

La composición aquí descrita se puede emplear como  
componente de un catalizador que comprende cualquiera de  
los diversos materiales metálicos catalíticamente activos  
en el estado oxidado o reducido. De interés particular  
son aquellas composiciones catalíticas que comprenden uno  
o más metales de los Grupos VIB y VIII incluyendo molibde-  
no, wolframio, cromo, hierro, níquel, cobalto, platino,  
paladio, rutenio, rodio, osmio e iridio. Así, la composi-  
ción de esta invención puede utilizarse ventajosamente co-  
mo un catalizador o componente del mismo para llevar a  
cabo una diversidad de reacciones de conversión de hidro-  
carburos que implican condiciones de reacción que compren-  
den una temperatura en el campo de 21°C a 760°C. Los cata-  
lizadores son particularmente útiles para efectuar el  
hydrocracking de aceites pesados, con inclusión de resi-  
duos de vacío, a fin de obtener productos de petróleo en  
el campo de los destilados medios. Las reacciones de con-  
versión de hidrocarburos incluyen además la polimeriza-  
ción de olefinas, particularmente etileno, propileno,  
1-buteno, 2-buteno, isobutileno y también olefinas de punto  
de ebullición superior. La composición de esta invención  
es también útil como catalizador o componente del mismo  
para efectuar la alcoholación de isoparafinas o compuestos  
aromáticos con olefinas u otros agentes de alcoholación  
incluyendo, como tales, los haluros de alcoholo. La compo-



sición de esta invención es útil además en la isomerización de parafinas, particularmente de n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, etc., o de mezclas de los mismos, incluyendo la isomerización de hidrocarburos saturados de cadena no tan ramificada tal como la isomerización de 2- ó 3-metilpentano a 2,2- y 2,3-dimetilbutanos, isomerización de naftenos, por ejemplo, la isomerización de dimetilciclopentano a metilciclohexano, isomerización de metilciclopentano a ciclohexano, etc., en condiciones de reacción de isomerización. Otras reacciones de conversión de hidrocarburos, incluyendo el reformado de nafta a gasolina, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, y la hidrogenación de benceno a ciclohexano, se catalizan eficazmente utilizando la composición de esta invención como catalizador o componente del mismo.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de ciertas realizaciones específicas de la presente invención y no deben interpretarse equivocadamente como limitaciones.

EJEMPLO I

Se fijó alúmina en combinación con una mordenita de hidrógeno sintética que no se había tratado previamente a temperaturas superiores a 100°C aproximadamente y que contenía aproximadamente un 18% en peso de materia volátil. La preparación consistió en calentar 300 gramos de la mordenita en unos 700 c.c. de un hidrosol de cloruro de aluminio utilizando un recipiente de vidrio equipado con un condensador de reflujo en cabeza. El hidrosol de cloruro de aluminio comprendía 12,03% en peso de aluminio, 10,38%

18.10.69

371306



en peso de cloruro, y tenía una densidad relativa de 1,3455. Se calentó la mezcla durante 24 horas aproximadamente en condiciones de reflujo (95-100°C). Después de ello, se recuperó por filtración el producto mordenita-sol.

5 El producto mordenita-sol incluía aproximadamente 325 c.c. de sol. El producto mordenita-sol se suspendió con una solución acuosa de amoníaco al 15% durante 1 hora aproximadamente y se dejó envejecer en la solución durante una noche. El producto mordenita-gel resultante se lavó de nuevo después con amoníaco acuoso diluido hasta que el  
10 filtrado estuvo exento de cloruros. El producto se secó a la estufa a 110°C, se transformó en pastillas, y se calcinó a 550°C. El análisis del producto final arrojó 71% de mordenita y 29% de alúmina.

15

EJEMPLO II

Se determinaron la actividad y la estabilidad de la composición de catalizador del Ejemplo I con respecto a la transalcoholación del tolueno. Se cargó tolueno en  
20 sentido descendente en contacto con la composición de catalizador a una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 5 y en condiciones de transalcoholación que comprendían una presión de 34 atmósferas manométricas, una temperatura de 420°C, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 10. El lecho de catalizador estaba  
25 constituido por 50 c.c. de pastillas de 3 mm. Durante un período de prueba inicial de 10 horas aproximadamente, se consiguió una conversión del tolueno por paso de 40%. El análisis del producto resultante de la prueba, en porcentajes en peso, arrojó 60,2% de tolueno sin convertir,

30

16,5% de benceno, y 18,9% de xilenos. Al cabo de 113 horas aproximadamente de marcha, una toma de muestra del catalizador indicó un contenido de 0,27% de carbono sobre el catalizador. Después de unos 30 días de operación en condiciones de transalcoholación aproximadamente iguales, la conversión del tolueno y la distribución de productos estaban prácticamente inalteradas.

### EJEMPLO III

10           Se calcinó el catalizador de mordenita de hidrógeno sintética de la técnica anterior a 550°C durante 12 horas aproximadamente. Se evaluaron aproximadamente 100 c.c. (74,4 g.) de la mordenita calcinada con respecto a la transalcoholación de tolueno de la misma manera empleada con respecto a la composición del catalizador del Ejemplo I. Se trató el tolueno en condiciones de transalcoholación que comprendían una presión de 34 atmósferas manométricas, una temperatura de 450°C, una velocidad espacial horaria del líquido de 1,0, y una relación molar de hidrógeno a 15           hidrocarburo de 10 aproximadamente. Al cabo de unas 15 horas de operación, la conversión del tolueno era aproximadamente de 25,7%. El análisis del producto, en porcentajes en peso, arrojó 74,3% de tolueno sin reaccionar, 9,0% de benceno, 12,2% de xileno, 2,0% de no-aromáticos, y 2,5% de aromáticos C<sub>9</sub>. Después de 128 horas aproximadamente de operación, la conversión del tolueno había retrocedido al 13,8% aproximadamente. El análisis del producto arrojó 20           86,9% de tolueno sin reaccionar, 4,4% benceno, 6,4% de xilenos, 1,3% de no-aromáticos, y 1,0% de aromáticos C<sub>9</sub>.

30           Esta solicitud que corresponde a la presentada en

18.10.69

- 13 -

371306

10 1111



Estados Unidos de América, el día 18 de Septiembre de -  
1.968, bajo el Nº 760.691, se acoge a los beneficios del  
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-  
trial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:

15

1.- Un método para preparar una composición catalí-  
tica, que comprende calentar un alúmino silicato cristali-  
no con una relación molar de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximada-  
mente 6 a aproximadamente 12 y aberturas de poro de apro-  
ximadamente 3 a aproximadamente 8 Å, antes de secar dicho  
aluminosilicato a más de unos 200°C, en mezcla con un sol  
de alúmina, separar la mezcla calentada resultante para -  
dar una fase de sol que sobrenada y una fase producto de  
sol de aluminosilicato-alúmina, gelificar dicha fase, la-  
var el gel resultante, y recuperar la composición catalí-  
tica resultante.

20

25

2.- Un método según la reivindicación 1, caracteri-  
zado además porque el aluminosilicato comprende mordenita.

3.- Un método de la reivindicación 2, caracterizado  
además porque la mordenita está en la forma de hidrógeno.

30

4.- Un método según las reivindicaciones 6 ó 7, ca-  
racterizado además porque la mordenita se calienta en mez-



cla con el HCl antes de que dicha mordenita haya sido -  
secada a más de unos 100°C.

5 5.- Un método según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1 a 4, caracterizado además porque la mezcla se  
calienta a la temperatura en el margen de unos 90°C a -  
unos 110°C bajo condiciones de reflujo total durante un  
período de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.

10 6.- Un método de cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 a 5, caracterizado además porque el sol de alúmina  
es un sol de cloruro de aluminio.

7.- Un método de cualquiera de las reivindica-  
ciones 1 a 6, caracterizado además porque la mezcla se ge-  
lifica por contacto con una solución de amoníaco acuosa.

15 8.- Un método de cualquiera de las reivindicacio-  
nes 1 a 7, caracterizado además porque la composición cata-  
lítica resultante se seca y luego se calcina a una tem-  
peratura de unos 475°C a unos 750°C durante un período de  
unos 0,5 a unas 10 horas.

20 9.- Un método de preparar una composición cata-  
lítica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

25

Madrid, 70 VI. 1960

P.A.

*[Handwritten signature]*

371308